بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر اکسیداسیون سرامیک دی بوراید زیرکونیوم*

زهره بلک[۱] مهدی عزیزیه[۲] حسین کفاشان[۳]

چکیده

در این پژوهش به برر سی پارامترهای مؤثر بر اک سیدا سیون سرامیک دی بوراید زیرکونیوم پرداخته می شود. دما، زمان و ف شار به همراه افزودنی‌های مختلف (SiC, C_f, $MoSi_2$, HfB_2 ZrC) مورد بررسی قرار گرفتند. طراحی آزمایش به روش تاگوچی انجام شد. فرآیند اکسیداسیون در دمای ۱۶۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد در کوره باکسی به مدّت یک ساعت انجام شد. مشخص شد که HfB_2 سبب بهبود مقاومت به اکسیدا سیون می‌شود. نتیجه‌گیری شد که با افزایش میزان ZrC، مقاومت به اک سیدا سیون کاهش می‌یابد. SiC با ت شکیل لا یه برو سیلیکاتی سبب بهبود مقاومت به اک سیدا سیون می شود. در میان پارامترهای SPS، دما مؤثرترین پارامتر بود.

واژه‌های کلّیدی کامپوزیت ZrB_2-SiC، سینتر با جرقه پلاسما، مقاومت به اکسیداسیون.

Optimization of Effective Parameters on Oxidation Resistance of ZrB_2 Ceramics

Z. Balak M. Azizieh H. Kafashan

Abstract

In this research, the effective parameters on the oxidation of ZrB_2 ceramics were investigated. Temperature, time and pressure in addition of different additives (SiC, C_f, $MoSi_2$, HfB_2 and ZrC) were investigated. Taguchi method was applied for experimental design. Oxidation test was conducted on box furnace at 1600 C for one hour. It was cleared that the HfB_2 resulted to better oxidation resistance. At the presence of ZrC, oxidation resistance was damaged. SiC improves the oxidation resistance by borosilicate layer formation. Finally, among the SPS parameters, temperature is the most.

Key Words Oxidation, ZrB_2, Taguchi, SPS.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۲۱ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۶/۵/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران.

Email: Zbalak1983@gmail.com

(۲) استادیار گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران.

(۳) استادیار گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران.

DOI: 10.22067/ma.v31i1.63544

مقدمه

دی بوراید زیرکونیوم به دلیل داشتن ترکیب منحصربه‌فردی از خواص فیزیکی و مکانیکی چون نقطۀ ذوب بالا، هدایت حرارتی بالا، استحکام خمشی و سختی بالا در صنایع هوا-فضا، بوته‌های ذوب، الکترودها و پوشش‌ها کاربرد داشته و ازاین‌رو طی سال‌های اخیر مورد توجّه محقّقین قرار گرفته است [1,2]. استفاده از این سرامیک، چالش‌هایی را در پی دارد: ۱) مطالعات نشان می‌دهد که طی فرآیند سینتر فاز خالص دی بوراید بدون اعمال فشار، امکان رسیدن به چگالی کامل وجود ندارد که ناشی از پیوندهای کووالانسی قوی و ضریب نفوذ در خود پایین و به‌علاوه ساختار کریستالی هگزاگونال آن است؛ چراکه در ساختارهای هگزاگونال رشد دانه آنیزوتروپ بوده و سبب حبس شدن تخلخل (درشت شدن دانه نسبت به چگالش ارجح است) می‌شود. در کاربردهای هوا-فضای این سرامیک‌ها، مطالعاتی پیرامون چگالش آن‌ها انجام شده، چراکه کاهش چگالش سبب کاهش خواص آن‌ها می‌شود. بدون استفاده از افزودنی‌ها، سرامیک ZrB_2 فقط در بالای دمای ۲۰۰۰°C و با اعمال فشارهای MPa ۳۰-۲۰ یا دماهای کمتر (۱۷۹۰°C-۱۸٤۰°C) با اعمال فشارهای بالاتر (۸۰۰-۱۵۰۰MPa) امکان‌پذیر است [2].

وقتی ZrB_2 در معرض هوا در دمای بالا قرار می‌گیرد، با اکسیژن واکنش داده و تشکیل ZrO_2 و B_2O_3 می‌دهد [3,4]:

$$ZrB_2+5/2O_2=ZrO_2+B_2O_3 \quad (۱)$$

در اثر فشار بخار بالا، B_2O_3 در بالای ۱۱۰۰ °C تبخیر می‌شود:

$$B_2O_3\,(l)=B_2O_3\,(g) \quad (۲)$$

حذف B_2O_3 در اثر تبخیر سبب باقی ماندن پوسته متخلخل ZrO_2 می شود که به‌نوبه خود اکسیداسیون خطی سریع در بالای دمای ۱٤۰۰ °C را به دنبال دارد. ازاین‌رو، استفاده از سرامیک در دماهای بالا، به دلیل مقاومت به اکسیداسیون ضعیف محدود می‌شود. افزودن SiC بر اساس مطالعات انجام شده، سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود. در بالای دمای ۱۱۰۰ °C، SiC با O_2 بر اساس رابطۀ زیر واکنش می‌دهد:

$$SiC+3/2\,O_2=SiO_2\,(l)+CO\,(g) \quad (۳)$$

SiO_2 و B_2O_3 تشکیل‌شده طی واکنش‌های ۱ و ۳، تشکیل بروسیلیکات مایع می‌دهند که سطح نمونه را می‌پوشاند. با افزایش دما، B_2O_3 به‌طور پیوسته از بروسیلیکات مایع حذف می‌شود و سبب تشکیل لایۀ شیشه‌ای غنی از SiO_2 می‌شود. ازآن‌جایی‌که SiO_2 در مقایسه با B_2O_3 فشار بخار کمتر و ویسکوزیته بالاتری دارد، لایه غنی از SiO_2 از اکسیداسیون کامپوزیت ZrB_2-SiC در بالای دمای ۱۱۰۰ °C محافظت می‌کند [4,5].

از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۰ گروه‌های مختلفی از محقّقین [3] در ایالات‌متحده، ایتالیا و چین اکسیداسیون این کامپوزیت را مورد بررسی قرار دادند. به‌عنوان‌مثال Fahrenholtz و همکارانش ساختار پوسته‌های اکسیدی این کامپوزیت را پس از اکسیداسیون در دمای ۱۵۰۰ °C بررسی کرد. آن‌ها نشان دادند که یک پوسته به‌طور نمونه شامل سه لایه به‌صورت:۱) لایۀ شیشه‌ای غنی از SiO_2، ۲) لایۀ نازک ZrO_2-SiO_2 و ۳) لایۀ تهی‌شده از SiC است. توسعه ساختار لایه‌ای با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی که شامل دیاگرام‌های تبخیر ZrB_2 و SiC است، آنالیز شده است. بر اساس این مدل، لایه تهی از SiC، در اثر اکسیداسیون فعّال SiC زیر پوسته اکسیدی تشکیل می‌شود. به‌طور مشابه، Carney و همکارانش نشان دادند که پوستۀ اکسیدی سرامیک‌های ZrB_2-SiC، پس از اکسیداسیون در محدوده دمایی ۱٤۰۰ °C تا ۱٦۰۰ °C در هوا، مجدداً متشکل از سه لایه است که در آن لایۀ سوم شامل زمینۀ ZrO_2 با ZrB_2 اکسیدشده به‌طور جزئی و اینکلوژن‌های شیشه‌ای Si-B-O است [3].

به‌منظور بهبود مقاومت به اکسیداسیون سرامیک‌های ZrB_2، ترکیب‌های حاوی Si مثل SiC، $MoSi_2$ و $TaSi_2$ مورد استفاده قرار گرفتند. لایۀ بروسیلیکاتی تشکیل‌شده روی سطح بیرونی زمینۀ ZrB_2، سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون آن در هوا می‌شود. چراکه این لایه نسبت به B_2O_3 تنها، دارای ویسکوزیته و پایداری بالاتر و فشار بخار (فراریت) کمتر است. مطالعات قبلی نشان داده که افزودن ۲۰ vol% SiC به ZrB_2 بهینه خواص را چون مقاومت به اکسیداسیون، خواص مکانیکی و حرارتی را در پی دارد. افزودن SiC با تشکیل لایۀ

محافظ بروسیلیکاتی، اکسیداسیون فعّال را تا دمای ۱۶۰۰ °C به تأخیر می‌اندازد. این لایه به دلیل ویسکوزیته بالا، نسبت به اکسیژن نفوذپذیری کمی دارد. مشکل اصلی در دماهای بالای ۱۶۰۰ °C است که لایهٔ شیشه‌ای محافظ در اثر تشکیل SiO(g) شکسته می‌شود [6]. در این تحقیق تلاش می‌شود تا با استفاده از افزودنی‌های مختلف و کنترل پارامترهای فرآیند ساخت، مقاومت به اکسیداسیون را بهبود بخشید.

مواد و روش‌ها

با لحاظ نمودن عوامل تأثیرگذار و تعیین پارامترهای دخیل در مقاومت به اکسیداسیون، ۹ فاکتور دخیل در ٤ سطح به شرح جدول (۱) دسته‌بندی گردید.

شایان یادآوری است که مقادیر سطوح در نظر گرفته شده در هر فاکتور، بر اساس مطالعات انجام شده بر روی کامپوزیت‌های پایهٔ ZrB_2 لحاظ شده است [7,8]. پس از مشخص شدن ۹ فاکتور ٤ سطحی با استفاده از نرم‌افزار Qualitek-4، آرایه اورتوگونال (L 32) حاصل شد (جدول ۳). شایان یادآوری است که اگر برای انجام این تحقیق از روش تاگوچی استفاده نمی‌شد، نیاز به انجام $٤^۹$=۲٦۲۱٤٤ آزمایش می‌بود که تقریباً انجام آن غیرممکن است. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز و شرایط هر آزمایش با جایگزین نمودن مقادیر جدول (۱) در جدول (۲)، تعیین گردید (جدول ۳).

پس از طراحی آزمایش، پودرهای ZrB_2, $MoSi_2$, HfB_2, ZrC، SiC و الیاف کربن تهیه شدند. در جدول (٤) مشخصات پودرهای مورد استفاده ارائه شده است. برای هر نمونه کامپوزیتی پودرها مطابق با مقادیر مشخص‌شده در جدول (۳) توزین و مخلوط شدند. به‌منظور کاهش اندازه ذرّات و ایجاد اختلاط بهتر با افزودنی‌ها مخلوط پودرها پس از توزین، توسّط آسیاب سیّاره‌ای با سرعت ۲۰۰ rpm به مدّت ۳ ساعت آسیاب شدند. با توجّه به امکان جذب اکسیژن در سطح ذرّات پودر، آسیاب در محیط اتانول انجام شد. پس از آسیاب، پودرها خشک شده و مخلوط پودری حاصله درون قالب گرافیتی استوانه‌ای شکل که با ورقه گرافیتی پوشش داده شده، شارژ شده و سپس درون محفظهٔ SPS قرار گرفتند. فرآیند SPS با استفاده از دستگاه SPS مدل SPS-20T-10 انجام شد. دما، زمان و فشار اعمالی هر نمونه با توجّه به طراحی آزمایش صورت گرفته، انجام شد (جدول ۳). پس از فرآیند SPS، به‌منظور برداشتن لایهٔ گرافیتی روی سطح نمونه‌ها، پولیش با سنگ الماسه انجام شد.

به‌منظور بررسی مقاومت به اکسیداسیون، نمونه‌ها برای زمان یک ساعت در دمای ۱۶۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در کوره باکسی در اتمسفر محیط قرار گرفتند و سپس میزان اکسید شدن آن‌ها به‌طور چشمی و بر مبنای میزان اکسید شدن مورد بررسی قرار گرفت. بدین معنی که به نمونه‌ها با بیشترین میزان اکسید شدن (کمترین مقاومت به اکسیداسیون) عدد ۵ و نمونه‌ها با کمترین میزان اکسید شدن (بیشترین مقاومت به اکسیداسیون) عدد صفر داده شد و به سایر نمونه‌ها با توجّه به میزان اکسید شدن، اعداد بین ۵-۰ داده شد.

جدول (۱) فاکتورها و سطوح مورد مطالعه در سینتر

TEST	FAC.1	FAC.2	FAC.3	FAC.4	FAC.5	FAC.6	FAC.8	FAC.7	FAC.9
	SiC Vol%	C_f Vol%	M.t hr	$MoSi_2$ Vol%	HfB_2 Vol%	ZrC Vol%	P MPa	T C	t min
L1	5	0	0	0	0	0	10	1600	4
L2	10	2.5	2.5	2	5	5	20	1700	8
L3	15	5	5	4	10	10	30	1800	12
L4	20	7.5	7.5	6	15	15	40	1900	16

جدول (۲) آرایه اورتوگونال (L 32) تعیین‌شده توسّط نرم‌افزار QUALITEK-4 بر اساس تعداد فاکتور و سطوح مورد مطالعه

S.	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	F.7	F.8	F.9
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4	4	4	4	4
5	2	1	1	2	2	3	3	4	4
6	2	2	2	1	1	4	4	3	3
7	2	3	3	4	4	1	1	2	2
8	2	4	4	3	3	2	2	1	1
9	3	1	2	3	4	1	2	3	4
10	3	2	1	4	3	2	1	4	3
11	3	3	4	1	2	3	4	1	2
12	3	4	3	2	1	4	3	2	1
13	4	1	2	4	3	3	4	2	1
14	4	2	1	3	4	4	3	1	2
15	4	3	4	2	1	1	2	4	3
16	4	4	3	1	2	2	1	3	4
17	1	1	4	1	4	2	3	2	3
18	1	2	3	2	3	1	4	1	4
19	1	3	2	3	2	4	1	4	1
20	1	4	1	4	1	3	2	3	2
21	2	1	4	2	3	4	1	3	2
22	2	2	3	1	4	3	2	4	1
23	2	3	2	4	1	2	3	1	4
24	2	4	1	3	2	1	4	2	3
25	3	1	3	3	1	2	4	4	2
26	3	2	4	4	2	1	3	3	1
27	3	3	1	1	3	4	2	2	4
28	3	4	2	2	4	3	1	1	3
29	4	1	3	4	2	4	2	1	3
30	4	2	4	3	1	3	1	2	4
31	4	3	1	2	4	2	4	3	1
32	4	4	2	1	3	1	3	4	2

جدول (۳) شرایط انجام هر آزمایش بر اساس فاکتور و سطوح مورد مطالعه (تعیین‌شده به کمک نرم‌افزار QUALITEK-4)

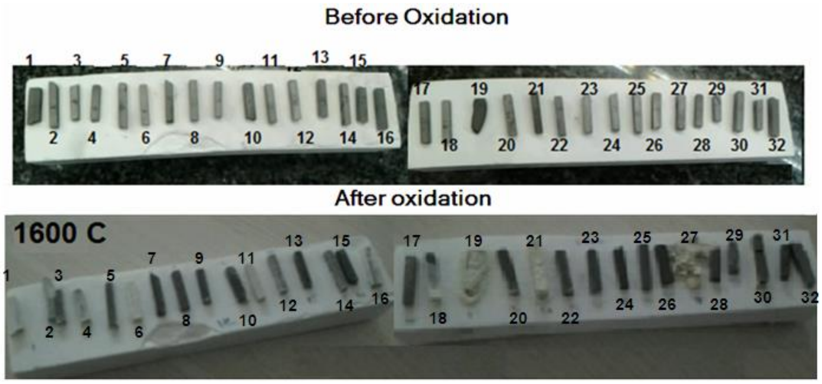
TEST	FAC.1	FAC.2	FAC.3	FAC.4	FAC.5	FAC.6	FAC.7	FAC.8	FAC.9
	SiC Vol%	C_f Vol%	M. t h	$MoSi_2$ Vol%	HfB_2 Vol%	ZrC Vol%	Temp. C	Press. MPa	Time Min
1	5	0	0	0	0	0	1600	10	4
2	5	2.5	2.5	2	5	5	1700	20	8
3	5	5	5	4	10	10	1800	30	12
4	5	7.5	7.5	6	15	15	1900	40	16
5	10	0	0	2	5	10	1800	40	16
6	10	2.5	2.5	0	0	15	1900	30	12
7	10	5	5	6	15	0	1600	20	8
8	10	7.5	7.5	4	10	5	1700	10	4
9	15	0	2.5	4	15	0	1700	30	16
10	15	2.5	0	6	10	5	1600	40	12
11	15	5	7.5	0	5	10	1900	10	8
12	15	7.5	5	2	0	15	1800	20	4
13	20	0	2.5	6	10	10	1900	20	4
14	20	2.5	0	4	15	15	1800	10	8
15	20	5	7.5	2	0	0	1700	40	12
16	20	7.5	5	0	5	5	1600	30	16
17	5	0	7.5	0	15	5	1800	20	12
18	5	2.5	5	2	10	0	1900	10	16
19	5	5	2.5	4	5	15	1600	40	4
20	5	7.5	0	6	0	10	1700	30	8
21	10	0	7.5	2	10	15	1600	30	8
22	10	2.5	5	0	15	10	1700	40	4
23	10	5	2.5	6	0	5	1800	10	16
24	10	7.5	0	4	5	0	1900	20	12
25	15	0	5	4	0	5	1900	40	8
26	15	2.5	7.5	6	5	0	1800	30	4
27	15	5	0	0	10	15	1700	20	16
28	15	7.5	2.5	2	15	10	1600	10	12
29	20	0	5	6	5	15	1700	10	12
30	20	2.5	7.5	4	0	10	1600	20	16
31	20	5	0	2	15	5	1900	30	4
32	20	7.5	2.5	0	10	0	1800	40	8

جدول (٤) مشخصات مواد اوّلیه

نوع پودر	متوسّط اندازه دانه/ قطر µm
ZrB_2	20
SiC	25
C_f، الیاف کربن	T800, 5
$MoSi_2$	25
HfB_2	30
ZrC	20

نتایج و بحث

شکل (۱) نمونه‌های اکسیدشده پس از یک ساعت در دمای ۱۶۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. میزان اکسید شدن نمونه‌ها بر ا ساس شکل ظاهری در محدودهٔ ۵-۰ امتیازدهی شد (جدول ۵). سپس نتایج به نرم‌افزار داده شده و نمودارهای تأثیر هریک از فاکتورها بر اکسیداسیون به دست آمد.



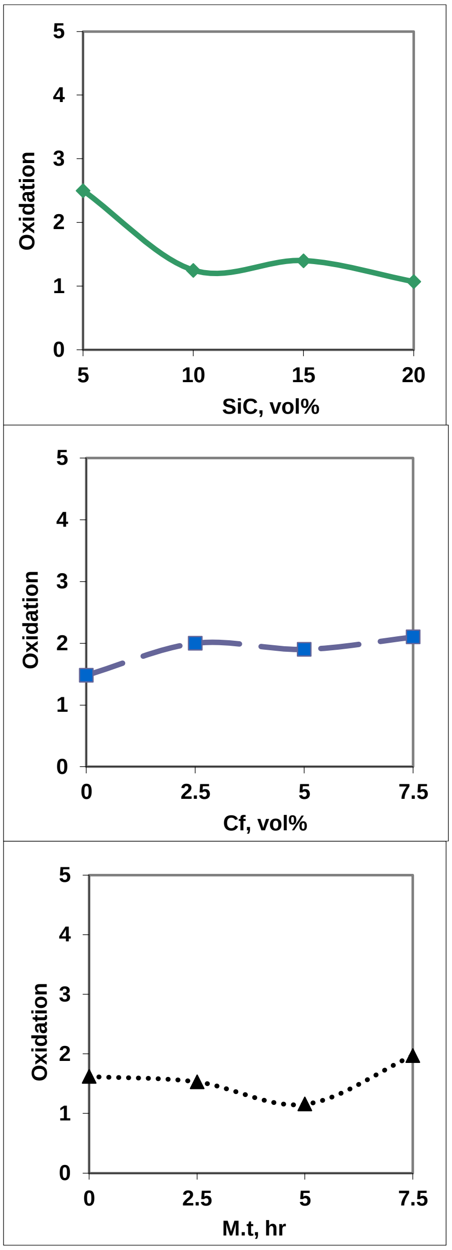
شکل (۱) تصاویر نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون در دمای ۱۶۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدّت یک ساعت

جدول (۵) داده‌های اکسیداسیون تمامی کامپوزیت‌ها

Comp.	Oxidation	Comp.	Oxidation
1	3	17	1
2	2.25	18	3.25
3	1.25	19	4.75
4	3	20	1.25
5	1.5	21	4
6	3.5	22	0.5
7	0.25	23	0.25
8	0.25	24	0
9	0.5	25	0
10	0.75	26	0
11	3	27	5
12	2.25	28	0.25
13	0.5	29	1.75
14	1.75	30	4
15	0.5	31	0.1
16	0	32	0

بررسی تأثیر C_f ،SiC و M.t بر اکسیداسیون

با توجّه به شکل (۲) مشاهده می‌شود که افزودن SiC سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود که با نتایج سایر محققین سازگاری دارد. افزودنی‌های که سبب تشکیل پوسته سیلیسی می‌شوند چون SiC یا $MoSi_2$ مقاومت به اکسیداسیون را تا دمای ۱۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد بهبود می‌دهند [9]. درواقع، SiC با تشکیل لایهٔ شیشه‌ای، مقاومت به اکسیداسیون را بهبود می‌دهد.



شکل (۲) تأثیر C_f ،SiC و M.t بر اکسیداسیون

در زیر دمای ۱۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، ZrB_2 به سرعت اکسید شده و تشکیل B_2O_3 مایع می‌دهد که به‌عنوان سدّی در برابر نفوذ اکسیژن عمل نموده و سبب اکسیداسیون غیرفعّال سرامیک ZrB_2 می‌شود. در بالای دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، B_2O_3 به دلیل تبخیر سریع غیر محافظ می‌شود. SiC با تشکیل لایهٔ شیشه‌ای ویسکوز حاوی سیلیکا با نقطه ذوب بالاتر و فشار بخار پایین‌تر، به‌طور مؤثری مقاومت به اکسیداسیون را بهبود می‌دهد. درواقع ZrB_2 حاوی SiC تا دماهای بالای ۱۸۰۰-۱۷۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد مؤثر هستند [6].

به‌علاوه، مشاهده شد که با افزایش میزان SiC، مقاومت به اکسیداسیون نیز افزایش می‌یابد (شکل ۲). بسیاری از محققین رفتار اکسیداسیون ZrB_2-SiC را مطالعه نمودند [10-14]. Fahrenholtz و همکارانش ساختار پوسته‌های اکسیدی ZrB_2-SiC پس از اکسید شدن تا دمای ۱۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد برر سی کردند[11,13,14]. آن‌ها نشان دادند که پو سته اکسیدی شامل سه لایه: (۱) لایهٔ غنی از SiO_2، (۲) لایهٔ نازک ZrO_2-SiO_2، (۳) لایهٔ تهی‌شده از SiC. W. M. Guo وهمکارانش [3] میزان SiC بر رفتار اکسیداسیون کامپوزیت های ZrB_2 را با ۱۰ و ۳۰ درصد حجمی SiC برر سی کردند. آن‌ها دریافتند که باوجوداین‌که در ۱۰ درصد حجمی SiC، لایهٔ شیشه‌ای بیرونی تشکیل می‌شود، ولی مشخص‌های ساختاری آن با ۳۰ درصد حجمی متفاوت است. در لایهٔ شیشه‌ای با ۱۰ درصد حجمی SiC، اینکلوژن‌های ZrO_2 مشاهده می‌شوند، درحالی‌که در ۳۰ درصد حجمی اینکلوژن‌های ZrO_2 بسیار کمی مشاهده می‌شود. همچنین غلظت B_2O_3 لایهٔ شیشه‌ای ۳۰ درصد حجمی SiC کمتر از ۱۰ است. غلظت کمتر B_2O_3 سبب ویسکوزیته بالاتر لایهٔ شیشه‌ای ۳۰ درصد SiC شده و نفوذ اکسیژن را به تأخیر می‌اندازد. درنهایت، ویسکوزیته بالاتر و ZrO_2 کمتر سبب اکسیداسیون بهتر لایهٔ شیشه‌ای ۳۰ درصد SiC نسبت به ۱۰ درصد می‌شود. به‌علاوه سینیتیک اکسیدا سیون ا ستخراج شده برای لایه ۱۰ در صد SiC رفتار پارابولیک (n=2) و برای ۳۰ درصد لگاریتمی (n=3) بوده که بیانگر این ا ست که لایه ۳۰ در صد SiC محافظ‌تر از ۱۰

درصد است. ازاین‌رو، نتیجه‌گیری می‌شود که افزودن بیش‌تر SiC سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود.

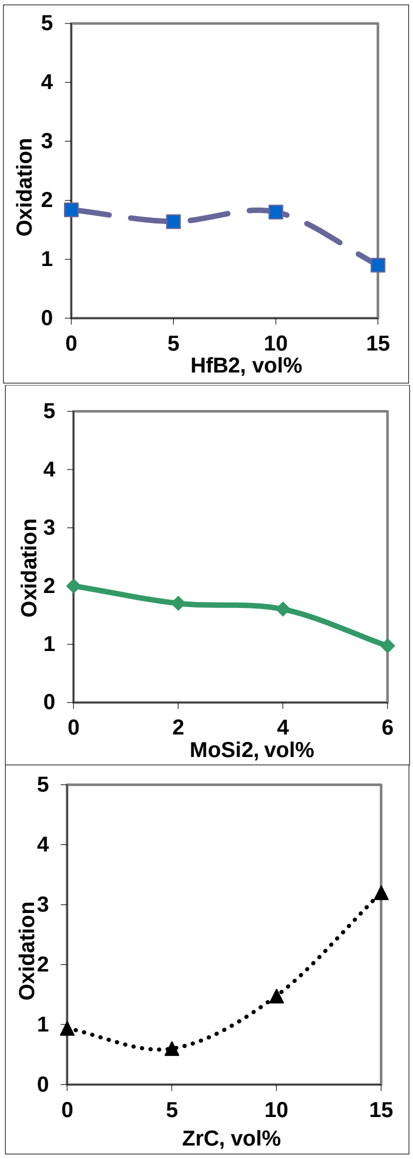
تمامی کامپوزیت های ZrB_2-SiC حاوی ۲۰ تا ۸۰ در صد حجمی SiC پس از اکسیداسیون در دمای ۱۷۷۳ K به مدّت ۵۰ ساعت، تشکیل یک لایهٔ پیوسته sio_2 می‌دهند. با افزایش میزان SiC از ۲۰ به ۸۰ در صد حجمی، ضخامت لایهٔ SiO_2 کاهش می یابد. به‌علاوه در این محدوده ترکیب شیمیایی، ضخامت لایهٔ تهی شده از SiC کاهش‌یافته و در ۶۵ درصد حجمی SiC قابل‌شناسایی نیست[15].

همان‌طور که از عملکرد الیاف کربن در اتمسفر اکسیدکننده انتظار می‌رود، اثر مخربی بر اکسیداسیون داشته و با افزایش آن، اکسیداسیون افزایش می‌یابد. به‌طورکلّی، مقاومت به اکسیداسیون الیاف کربن را می‌توان در محدودهٔ دمایی ۳۵۰ تا ٤۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد، با کنترل کردن ناخالصی‌ها بهبود داد [16]. علی‌رغم علم به اثر مخرب الیاف کربن بر مقاومت به اکسیداسیون، در این تحقیق به‌منظور بهبود چقرمگی شکست مورد استفاده قرار گرفتند.

M.t تا ۵ ساعت اثر قابل توجّهی بر مقاومت به اکسیداسیون ندارد ولی در بیش از آن، اکسیداسیون افزایش می‌یابد. بر اساس تحقیق قبلی [16]، سطح الیاف کربن در زمان آسیاب ۷/۵ ساعت تخریب می‌شود. به نظر می‌رسد که این تخریب پایداری الیاف کربن را کاهش داده و آن ها را مستعد به اکسیدشدن می‌کند. به‌علاوه، می‌تواند به فعّال‌تر شدن سطح الیاف کربن با افزایش زمان آسیاب و درنتیجه تمایل بیش‌تر سطح الیاف جهت واکنش با اکسیژن نسبت داده شود.

بررسی تأثیر $MoSi_2$، HfB_2 و ZrC بر اکسیداسیون

اغلب دی سیلیسایدهای فلزی برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون دما بالای سرامیک‌های دیرگداز ZrB_2 مورد استفاده قرار می‌گیرند. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، $MoSi_2$ مقاومت به اکسیداسیون ZrB_2 را بهبود می‌دهد. باوجود مقدار کم آن در مقایسه با دیگر افزودنی‌ها چون SiC و HfB_2 (جدول ۳) اثر قابل‌توجّهی بر اکسیداسیون دارد (شکل ۳) فقط افزودن ٦ درصد حجمی $MoSi_2$ در کامپوزیت‌های ٤، ۷، ۱۰، ۱۳، ۲۰، ۲۳ و ۲٦ در کنار سایر افزودنی‌ها و شرایط SPS، سبب اکسیداسیون کم (۱/۲۵) آن‌ها می‌شود؛ تنها استثناء نمونه ٤ است که اکسیداسیون آن بیش از ۱/۲۵ (۳) است. این مسئله به میزان بالای ZrC (۱۵ درصد حجمی) آن نسبت داده می‌شود که در ادامه بحث شده است.



شکل (۳) تأثیر HfB_2، $MoSi_2$ و ZrC بر اکسیداسیون

MoB، محصول اکسیداسیون عنصر Mo در $MoSi_2$، به پیوستگی لایه سیلیکا کمک کرده و از تبخیر B_2O_3 و MoO_3 جلوگیری می‌کند [17].

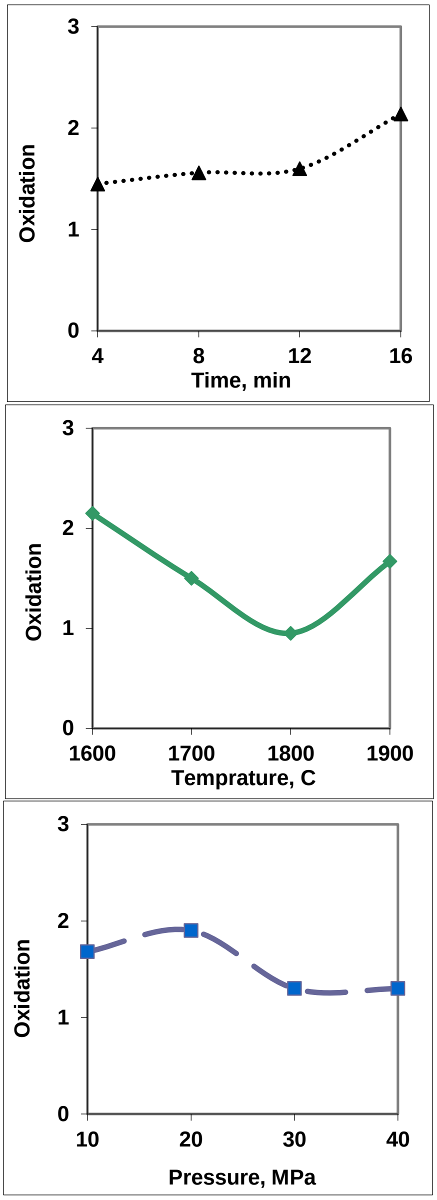
افزودن ۱۵ درصد حجمی HfB_2 مقاومت به اکسیداسیون سرامیک ZrB_2 را بهبود می‌دهد ولی مقادیر کمتر، اثر محسوسی ندارد (شکل ۳). HfB_2 و ZrB_2 هر دو جزء مواد دیرگدازی هستند که در دمای بالا اکسیدشده و به ترتیب تشکیل فیلم‌های اکسیدی HfO_2 و ZrO_2 می‌دهند.

ازآنجایی‌که این اکسیدها نقطهٔ ذوب تقریباً برابر دارند، ۲۷۱۵ درجهٔ سانتی‌گراد، مقاومت به اکسیداسیون آن‌ها تقریباً یکی است. البته در مطالعه انجام شده توسّط M. Malik، روی اکسیداسیون هم‌دما، ZS به دلیل استحاله فازی ZrO_2 شدیدتر از HS اکسید شد [18].

تأثیر ZrC بر اکسیداسیون کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC در شکل (۳) ارائه شده است. افزودن ZrC تا ۵ درصد حجمی تأثیر قابل‌تر، توجّهی بر اکسیداسیون ندارد ولی در مقادیر بیش‌تر اثر مخرب داشته و اکسیداسیون با سرعت افزایش می‌یابد. ZrC، به سه دلیل مقاومت به اکسیداسیون را کاهش می‌دهد: ۱) ساختار اکسیدی ZrB_2-SiC با 15 vol% ZrC در دمای ۱۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد شامل یک لایهٔ ZrO_2 با حفره‌های بزرگ است. این لایه در مقایسه با لایهٔ شیشه‌ای بروسیلیکاتی نمی‌تواند به‌طور مؤثری از نفوذ اکسیژن به سطح کامپوزیت ZrB_2-SiC جلوگیری نماید[۲۰]. ۲)لایه غنی از SiO_2 در 10 vol% ZrC بسیار نازک‌تر بوده و در 20 vol% ZrC ناپدید می‌شود. ۳) اکسیداسیون آشکار ZSZ به اکسیداسیون غیر محافظ ZrC در بالای دمای ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و انبساط حجمی زیاد استحاله ZrC به ZrO_2 (حدود ۳۲٪) نسبت داده می‌شود. اکسیداسیون ZS و ZSZ با مقادیر کم ZrC (۱۰ درصد حجمی) از سینتیک پارابولیکی تبعیت می‌کند درحالی‌که در 20 vol% ZrC سینتیک اکسیداسیون خطی است [21].

بررسی تأثیر دما، زمان و فشار بر اکسیداسیون

تأثیر پارامترهای SPS بر اکسیداسیون در شکل(۴) ارائه شده است. مشخص است که دما بیش‌ترین تأثیر را نسبت به پارامترهای زمان و فشار دارد. به‌عبارت‌دیگر، زمان و فشار اثر ناچیزی بر اکسیداسیون دارند که ناشی از تأثیر کم آن‌ها بر ریزساختار و اندازه دانه است [7,8]. به‌علاوه، افزایش دما نیز تا ۱۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد اثر مثبت بر اکسیداسیون داشته ولی در مقادیر بیش‌تر، سبب افزایش اکسیداسیون می‌شود. بر اساس داده‌های تأثیر دما بر اندازه دانه [8]، اندازه دانه به‌طور قابل‌توجّهی در ۱۹۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. درنتیجه، به نظر می‌رسد که ریزساختار ریزتر مقاومت به اکسیداسیون بهتری را به دنبال دارد که البته نیازمند مطالعه بیش‌تر است.



شکل (۴) تأثیر دما، زمان و فشار بر اکسیداسیون

اعتبارسنجی

به‌منظور تأیید نتایج حاصله، روش تاگوچی مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر بهینه برای رسیدن به بهترین مقاومت به اکسیداسیون در جدول (٦) آورده شده است. به‌منظور اعتبارسنجی کامپوزیتی با سطوح بهینه ساخته شد و مورد آزمون اکسیداسیون قرار گرفت. هیچ‌گونه اثری از اکسیداسیون بر سطح نمونه مشاهده نشد که با نتیجه پیش‌بینی‌شده با تاگوچی هم‌خوانی کامل داشت.

جدول (٦) سطوح بهینه برای رسیدن به بیش‌ترین مقاومت به اکسیداسیون

Factor	SiC	C_f	M.t	$MoSi_2$	HfB_2	ZrC	T	P	t
Optim. Leve.	4	1	1	4	4	1	3	3 or 4	1 or 2 or 3

نتایج

١. HfB_2 اثر مثبت بر مقاومت به اکسیدا سیون سرامیک‌های پایه ZrB_2 دارد.

٢. نتیجه‌گیری شد که با افزایش ZrC و الیاف کربن، مقاومت به اکسیداسیون کاهش می‌یابد.

٣. در میان پارامترهای SPS، دما بیش‌ترین تأثیر بر ریزساختار و درنتیجه مقاومت به اکسیداسیون دارد.

٤. افزودن $MoSi_2$ و SiC سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود.

٥. مقادیر بهینه برای ساختن کامپوزیتی با بیش‌ترین مقاومت به اکسیداسیون به‌صورت زیر است:

SiC: 20vol%, C_f: 0vol%, M.t: 5 hr, $MoSi_2$: 6vol%, HfB_2: 15 vol%, ZrC: 10vol%, Temparure: 1800C, Pressure: 30MPa, time: 8min

سپاس گزاری

این تحقیق مستخرج از طرح تحقیقاتی با عنوان «بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر شـــوک‌پذیری و اکســـیداســـیون دما بالا سرامیک دی بوراید زیرکونیوم» است که تحت حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز انجام شده است.

مراجع

1. M. Shahedi, Asl, M. Ghassemi Kakroudi, B. Nayebi, H. Nasiri,, Taguchi analysis on the effect of hot pressing parameters on density and hardness of zirconium diboride, *international Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 50, No. 5, pp. 313-320, (2015).
2. M. R. George, "Studies of ultra-high temperature ceramic composite components: synthesis and characterization of HfO_xC_y and Si oxidation in atomic oxygen containing environments", P.H.D Thesis in ceramic engineering, Vander bilt unversity, Nashville Tennessee, (2008).
3. W. M. Guo, G. J. Zhang, Oxidation resistance and strength retention of ZrB2–SiC ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, (2010). Vol. 30, No. 3, pp. 2387-2395
4. P. Sarin, P.E. Driemeyer, R.P. Haggerty, D.-K. Kim, J.L. Bell, Z.D. Apostolov, W.M. Kriven, In situ studies of oxidation of ZrB_2 and ZrB_2-SiC composites at high temperatures, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2375–2386, Vol. 30, No. 11, pp. 2375-2386, (2010).
5. A. Rezaie, G. William, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, No. 6 pp. 2495-2501, (2007).
6. J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, W. Han, Oxidation-resistant ZrB2–SiC composites at 2200° C, Composites

Science and Technology, Vol. 68, No. 3, pp.799-806, (2008).

7. Z. Balak, M. Zakeri, M. Rahimipour, E. Salahi, Taguchi design and hardness optimization of ZrB2-based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 639, No. 9, pp. 617-625, (2015).
8. Z. balak, M. Zakeri., Application of Taguchi L32 orthogonal design to optimize flexural strength of ZrB2-based composites prepared by spark plasma sintering, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 55, 58–67, Vol. 55, No. 2, pp. 58-67, (2016).
9. F. Monteverde., Corrosion Science; 47, 2020–33, (2005).
10. J. Li, T.J. Lenosky, C.J, Först, S.Yip, Thermochemical and Mechanical Stabilities of the Oxide Scale of ZrB2 + SiC and Oxygen Transport Mechanisms, *J Am Ceram Soc*., Vol. 91, No. 5 pp. 1475-80, (2008).
11. A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Oxidation of zirconium diboride–silicon carbide at 1500° C at a low partial pressure of oxygen, *J Am Ceram Soc*., Vol. 89, No. 10, pp. 3240-5, (2006).
12. F. Monteverde, A. Bellosi, Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB2, *J Electrochem Soc*, 150, 552–559, Vol. 150, No. 11, pp. 552-559, (2003).
13. A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2–SiC, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 8, pp. 2735-2744, (2007).
14. W. G. Fahrenholtz, Thermodynamic Analysis of ZrB_2–SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region, *J Am Ceram Soc*, Vol. 90, No. 1 pp. 143-8, (2007).
15. P. A. Williams, R. Sakidja, J. H. Perepezko, P. Ritt, Oxidation of ZrB2–SiC ultra-high temperature composites over a wide range of SiC content, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, No. 14, pp. 3875-3883, (2012).
16. J. D. Buckley, D. D. Edie, carbon-carbon materials and composites, Published in the United States of America by Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey 07656, 238, (1993).
17. Z. Wang, Y. Niu, C. Hu, H. Li, Y. Zeng, X. Zheng, M. Ren, J. Sun, High temperature oxidation resistance of metal silicide incorporated ZrB_2 composite coatings prepared by vacuum plasma spray, Ceramics International, Vol. 41, No. 10, pp. 14868-14875, (2015).
18. M. Mallik, K.K. Ray, R. Mitra, Oxidation behavior of hot pressed ZrB2–SiC and HfB2–SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, No. 1, pp. 199-215, (2011).
19. W.M. Guo, X.J.Zhou, G.J.Zhang, Y.M.Kan, Y.G.Li, P.L.Wang, "Effect of Si and Zr Additions on Oxidation Resistance of Hot-pressed ZrB2-SiC Composites with Polycarbosilane as a Precursor at 1500 Degrees C," *J. Alloy. Compd*., Vol. 471, No. 5, pp. 153-156, (2009).
20. D.W. Ni, G.J. Zhang, F.F. Xu, W.M. Guo, Initial stage of oxidation process and microstructure analysis of HfB2-20 vol.% SiC composite at 1500oC, Scr.Mater., Vol. 64, No. 7, pp. 617-620, (2011).

21. Hu-Lin Liu, Ji-Xuan Liua, Hai-Tao Liua, Guo-Jun Zhang, Changed oxidation behavior of ZrB_2–SiC ceramics with the addition of ZrC, *Ceramics International*, Vol. 41, No. 6, pp. 8247-8251, (2015).